



Matériel d'électrophotographie.

Société dite : KALLE AKTIENGESellschaft résidant en République Fédérale d'Allemagne.

Demandé le 23 novembre 1963, à 9<sup>h</sup> 53<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré par arrêté du 30 novembre 1964.

(Bulletin officiel de la Propriété industrielle, n° 2 de 1965.)

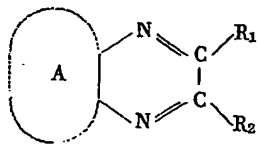
(Demande de brevet déposée en République Fédérale d'Allemagne le 24 novembre 1962, sous le n° K 48.294, au nom de la demanderesse.)

L'invention se rapporte à un matériel d'électrophotographie composé d'un support et d'une couche isolante susceptible de devenir conductrice par photoélectricité, appliquée sur le support et contenant des quinoxalines comme composés photo-conducteurs.

Comme on le sait, le procédé d'électrophotographie consiste à charger électrostatiquement, en l'absence aussi complète que possible de toute lumière actinique, une couche isolante photoconductrice composée de combinaisons photoconductrices ou en contenant, puis à l'exposer à la lumière sous un modèle : la charge s'écoule alors aux points touchés par la lumière. L'image électrostatique latente ainsi obtenue est rendue visible par un « renforceur », et éventuellement fixée.

On a déjà utilisé, comme combinaisons photoconductrices, des produits minéraux tels que le sélénium, le soufre ou l'oxyde de zinc; on a également utilisé des corps organiques, tels que l'anthracène, l'anthraquinone, la benzidine, des oxadiazols, des triazols.

La présente invention a pour objet un matériel d'électrophotographie composé d'un support et d'une couche isolante susceptible de devenir conductrice par électrophotographie, caractérisé par la présence d'au moins une combinaison répondant à la formule générale :



dans laquelle :

A est un résidu de carbure d'hydrogène de la série aromatique, qui peut être substitué soit par un ou plusieurs groupements aminés non substitués et/ou substitués par des résidus aliphatiques et/ou aroma-

tiques, soit par d'autres résidus inactifs;

R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> sont des résidus, semblables ou différents, qui peuvent être aryliques, alkylaryliques, alcoxyaryliques, aryliques halogénés, aminoarylés et aminoarylés substitués par des résidus des séries grasse et/ou aromatique et dans laquelle l'un au moins des groupements aryliques de la formule générale indiquée doit être substitué par un groupement aminé, lui-même substitué ou non.

Les combinaisons de l'invention conviennent de manière excellente à la préparation de couches isolantes photoélectriquement conductrices, qui diffèrent de celles que l'on connaît déjà par une homogénéité de structure améliorée et très avantageuse. Cette homogénéité est due à la bonne solubilité de ces substances, qui permet, si on le désire, de les introduire à haute concentration dans la couche isolante. Ces combinaisons sont généralement incolores ou légèrement jaunes et présentent un caractère photoélectrique excellent. Leur emploi permet d'obtenir, par procédé photoélectrique, des images à traits nets et bien contrastées.

Un autre avantage important de ces combinaisons est de présenter leur maximum de sensibilité à la lumière dans la zone visible du spectre. On peut ainsi réduire ou supprimer les sensibilisants optiques, et simplifier la préparation des couches.

Les combinaisons considérées dans l'invention sont des quinoxalines. Le résidu de carbure aromatique A peut par exemple être un radical phényle, naphthyle ou phénanthryle, soudé au noyau azoté indiqué. Ce résidu de carbure aromatique peut être substitué une ou plusieurs fois, par exemple par les groupements animés, alkylaminés, dialkylaminés, arylaminés, diarylaminés, arylalkylaminés, tels que les groupements méthylamino-, propylamino-, diméthylamino-, diéthylamino-, dipropylamino-, méthylbutylamino-, phényl-amino-, naphtylamino-, benzyl-amino-, phénylpropylamino-, benzylméthylamino-

benzyléthylamino-... Les noyaux aromatiques des combinaisons aminées précédentes peuvent eux-mêmes porter des substitutions, par exemple des résidus halogénés et/ou des résidus de carbures d'hydrogène aliphatiques à chaînes courtes, et/ou des résidus alcoylés.

Les autres substitutions envisagées du résidu de carbure aromatique A sont surtout des groupements inactifs, tels que des résidus aliphatiques, par exemple des radicaux méthyle, éthyle, propyle, butyle, ou des radicaux alcoylés, par exemple les radicaux méthoxy, propoxy, butoxy, ou des restes d'halogènes, par exemple du chlore ou du brome.

Les restes R et R<sub>2</sub> seront par exemple, suivant l'invention, soit des groupements aryliques, alkylaryliques, alkoxyaryliques ou des groupements aryliques halogénés, par exemple le phényle, le tolyle, le xylyle, le méthoxyphényle, le chlorophényle, le bromophényle, le dichlorophényle, soit des groupements aminoaryliques, alkylaminoaryliques, dialkylaminoaryliques, arylaminoaryliques, alkylarylaminoaryliques, aralkylaminoaryliques. Tous, individuellement, sont des résidus déjà cités comme groupements A à propos des précédentes substitutions.

Les substances photoélectriquement conductrices de l'invention se préparent avantageusement suivant la méthode connue de condensation d'une molécule d'ortho-diamine aromatique, par exemple d'ortho-diaminobenzène, avec une molécule du benzyle substitué correspondant, par exemple du 4-diméthyl-aminobenzyl, en présence d'agents favorisant la séparation d'eau, tels que les acides phosphoriques polybasiques ou l'acide acétique glacial. En moyenne, la réaction dure environ de 2 à 4 heures à une température voisine de 90-120 °C; on verse ensuite le produit de la réaction dans l'eau, on sépare à la trompe, après refroidissement, le précipité qui s'est formé, on le fait recristalliser dans l'alcool et on le sèche. On trouvera par exemple des descriptions de réactions de ce genre dans J. Amer. Chem. Soc., 70, (1948), p. 904.

Comme ortho-diamine aromatique utilisable dans le but cherché, on peut citer par exemple : le 1.2-diaminobenzène ou le 2.3-diaminonaphtalène, ainsi que leurs produits de substitution dans le noyau par des résidus précédemment indiqués.

Parmi les benzyles qui se sont avérés propres à la préparation du produit de condensation considéré, on a, par exemple, le benzyl, le 4-diméthylaminobenzyle, le 4-chloro-4'-diméthylaminobenzyle, ou le 4.4'-diméthoxybenzyle.

Les combinaisons que l'on peut utiliser selon l'invention peuvent être :

La 2 - phényl - 3 - (4' - diméthylamino - phényl) - quinoxaline, la 2.3 - di - (4' - diméthylamino-phényl) - quinoxaline, la 2 - phényl - 3 - (4' - diéthylamino - phényl) - quinoxaline, la 2.3 - di - (4' - diéthyl-

amino - phényl) - quinoxaline, la 2 - (4' - méthylamino - phényl) - 3 - (4' - méthyl - propylaminophényl) - quinoxaline, la 2 - (4' - phényl - amino - phényl) - 3 - phényl - quinoxaline, la 2 - (4' - chlorophényl) - 3 - (4' - diméthylamino - phényl) - quinoxaline, la 2 - (4' - diméthyl - amino - phényl) - 3 - (4' - méthoxy - phényl) - quinoxaline, la 2 - (4' - méthylphényl) - 3 - (4' - méthyl - éthylamino - phényl) - quinoxaline, la 2 - phényl - 3 - (4' - diméthylamino - phényl) - 6 - méthyl - quinoxaline, la 2 - phényl - 3 - (4' - diméthylaminophényl) - 7 - chloro - quinoxaline, la 2 - phényl - 3 - (4' - diméthylaminophényl) - 6 - méthoxy - quinoxaline, la 2.3 - di - (4' - aminophényl) - quinoxaline, la 2.3 - di - (4' - amino-phényl) - 6 - amino - quinoxaline, la 2 - phényl - 3 - phényl - 6 - amino - quinoxaline, la 2.3 - di - (4' - méthoxyphényl) - 6 - amino - quinoxaline, la 2.3 - di - (4' - chlorophényl) - 6 - diméthyl - amino - quinoxaline, la 2 - phényl - 3 - (3' - méthylphényl) - 7 - méthylpropylamino - quinoxaline, la 2.3 - di - (4' - bromophényl) - 6 - phénylaminiquinoxaline, la 2 - phényl - 3 - (4' - diméthylaminophényl) - 6,7 - benzoquinoxaline, la 2 - (4' - méthylpropylaminophényl) - 3 - phényl - 6,7 - indéno - (2.3) - quinoxaline.

On peut également, dans le but de l'invention, utiliser des mélanges de ces produits entre eux. On peut aussi appliquer un ou plusieurs de ces produits, en mélange avec des produits photoconducteurs minéraux ou organiques connus, sur le matériel de support.

Ce support des couches photoélectriques est constitué par exemple par une feuille d'un métal tel que l'aluminium, le zinc, le cuivre, ou d'un produit cellulosique tel que du papier, de l'hydrate de cellulose, des esters de cellulose comme de l'acétate de cellulose, du butyrate de cellulose, ou des matières synthétiques, telles que des polyoléfines, par exemple du polyéthylène, du polypropylène; des produits polyvinyliques, tels que du chlorure de polyvinyle ou de polyvinylidène, du polystyrol, des produits polyacryliques, comme le nitrile polyacrylique, le polyméthacrylate, des polyesters, comme les esters de l'acide polytéréphtalique, des polyamides et des polyuréthanes, et en particulier après apport sur ou dans la couche, de produits qui augmentent la conductibilité électrique.

Si l'on utilise un support en papier, il est recommandé de lui faire subir un traitement préalable qui le rend imperméable aux solutions dont on doit le recouvrir. Dans le même but, on peut également employer des feuilles doublées d'un métal, par exemple l'aluminium, ou métallisées par volatilisation de ce métal.

Pour préparer le matériel d'électrophotographie, on a intérêt à dissoudre les produits photoconducteurs de l'invention dans des solvants organiques, comme le benzène, l'acétone, le chlorure de méthyl-

lène, l'éther monométhyle de l'éthylène glycol, ou dans des mélanges d'entre eux, puis à recouvrir le support avec cette solution par l'un des procédés usuels, par exemple au trempé, ou par pulvérisation au pistolet, ou au pinceau, ou par enduction au rouleau.

En outre, on a souvent intérêt à utiliser les produits considérés en mélange avec des résines organiques pour constituer la couche photoconductrice. Parmi les résines utilisables, on citera : la tacaïaque, la colophane, la gomme laque et des résines synthétiques, telles que les résines phénoliques modifiées par de la colophane, et d'autres résines à plus forte proportion de colophane, des résines de coumarone, d'indène, et les substances qui sont comprises dans l'appellation générale de « résines artificielles pour peintures ». Suivant le « Kunststoffaschenbuch » de Saechtling-Zebrowski, 11<sup>e</sup> édition (1955), pages 212 et suivantes, appartiennent à cette rubrique des produits naturels modifiés, comme les éthers de cellulose, les polymérisats tels que des polymérisats vinyliques, par exemple des chlorures de polyvinyle et de polyvinylidène, l'acétate et les acétals de polyvinyle, les éthers de polyvinyle, les copolymérisats de chlorure de vinyle, d'acétate de vinyle et d'acide maléique, les esters polyacryliques et polyméthacryliques, puis le polystyrol et des copolymérisats par exemple du styrol avec l'anhydride maléique, des polycondensats, par exemple des polyester, tels que les résines de phtalates, les polyester éthylène-glycoliques des acides téréphtaliques ou isophtaliques, les résines de maléïnates, les esters mixtes formés par l'acide maléique et la colophane avec les alcools supérieurs, des résines phénol-formoliques, en particulier des condensats phénol-formol modifiés par de la colophane, les résines urée-formol, les condensats mélamine-formol, les résines aldéhydiques, cétoniques, les résines de xylol-formol, des polyamides, des polyuréthanes, et encore des polyoléfines tels que les polyéthylène ou polypropylène ou poly-isobutylène à bas poids moléculaires, le caoutchouc chloré, qui tous, peuvent servir dans cette application.

Si on utilise les combinaisons de l'invention en mélange avec les résines que l'on vient de citer, on peut faire varier les proportions de résines et de corps photoconducteurs dans de larges limites. On donnera la préférence aux mélanges contenant de 2 parties de résine pour 1 de corps photoconducteur à 2 parties de photoconducteur pour 1 de résine. Les mélanges à parties égales en poids de résine et de photoconducteur donnent des résultats particulièrement favorables.

Les solutions de corps de l'invention à mettre en œuvre, éventuellement en mélange avec des résines, sont appliquées sur les supports par l'un des procédés connus, par exemple au pinceau, par

enduction au rouleau ou par projection au pistolet. On sèche ensuite, et il se forme ainsi une couche photoconductrice régulière et homogène, transparente et en général incolore. La sensibilité essentielle de ces couches photoconductrices se trouve dans la zone des courtes longueurs du spectre visible et s'étend jusqu'aux ultra-violet de grandes longueurs d'ondes. Par addition de sensibilisants, on peut cependant renforcer nettement cette sensibilité spectrale des couches photoconductrices dans la zone du visible, suivant l'invention, et améliorer ainsi les résultats obtenus dans la zone du spectre visible. Il suffit déjà pour cela de très faibles quantités, et, par exemple, un peu moins de 0,0001 % donnent déjà un bon effet. Toutefois, la quantité de sensibilisant que l'on introduit dans la couche électriquement photosensible s'élève en général à 0,001-5 %, et de préférence à 0,01-3 %. On peut faire une addition plus forte, mais, en général, on n'obtient plus d'accroissement de sensibilité. Le brevet belge n° 558.078 donne des exemples de ces sensibilisants, qui sont essentiellement des matières colorantes.

Pour faire des tirages avec le matériel électrophotographique de l'invention, on charge d'abord la couche isolante photoélectriquement conductrice, par exemple au moyen d'une décharge Corona donnée par un appareil maintenu à 6 000-7 000 volts. On met ensuite le matériel électrophotographique en contact avec un modèle, ou bien on l'expose par projection épi- ou diascopique à ce modèle, ce qui provoque la formation de l'image électrostatique correspondante. On fait apparaître cette image invisible en la mettant en contact, comme on le sait, avec un révélateur composé d'un support et d'un renforçateur. Le révélateur peut également être constitué par une suspension de résine ou de pigment dans un liquide non conducteur de l'électricité. On fixe l'image ainsi rendue visible, par exemple en la chauffant avec un générateur de rayons infra-rouges, à environ 100-170 °C et de préférence à 120-150 °C ou encore en la soumettant à l'action de vapeurs de solvants tels que du trichloréthylène, du tétrachlorure de carbone, de l'alcool éthylique, ou encore de vapeur d'eau. On obtient ainsi des images qui correspondent aux modèles, et qui sont remarquables par leurs contrastes.

On peut transformer après fixage les images électrophotographiques ainsi obtenues en formes d'impression, en humectant le matériau du support, par exemple du papier ou du métal, avec un solvant de la couche photoconductrice, par exemple avec de l'alcool, de l'acide acétique ou une solution de soude caustique, puis en rinçant à l'eau et garnissant comme on le sait avec une couleur grasse. On obtient ainsi des formes d'impression qui, montées sur machine offset, permettent d'obtenir des tira-

ges. Si le matériel du support de la couche est transparent, les images électrophotographiques peuvent servir de modèle pour faire de la reproduction sur des couches de sensibilité à la lumière quelconques. Les combinaisons qui font l'objet de l'invention, à utiliser comme produits photoconducteurs, sont, à ce point de vue également, de beaucoup supérieures aux substances utilisées jusqu'ici, comme le sélénium ou l'oxyde de zinc, car ces derniers donnent des couches troubles.

Le procédé réflex permet aussi de faire des images avec les couches photoconductrices de l'invention si le matériel du support est transparent. Le matériel d'électrophotographie de l'invention a l'avantage de pouvoir prendre aussi bien la charge négative que la charge positive, de sorte que, par simple intervention des pôles, on peut obtenir des images positives avec des modèles positifs ou négatifs, en utilisant la même couche et le même révélateur.

Si, par exemple, on donne à la couche une charge négative et on l'expose sous un modèle positif, on obtiendra des images positives en utilisant un révélateur contenant un renforçateur chargé positivement. Ce renforçateur se dépose en effet sur les points qui n'ont pas subi l'action de la lumière et qui portent une charge négative.

Si la couche reçoit une charge positive, on fera, dans les mêmes conditions, des reproductions positives avec un modèle négatif. Dans ce cas, le renforçateur sera en effet repoussé par les points chargés positivement et non influencés par la lumière, et se déposera sur les points qui ont reçu la lumière et ont perdu leur charge.

*Exemple 1.* — On dissout 1 partie en poids de 2-phényl-3-(4'-diéthyl-amino-phényl)-quinoxaline (formule 4) et 1,2 partie en poids de résine de polyindène à point de ramollissement voisin de 80 °C (résine « Gebagan » (marque déposée) J/T-80) dans 30 parties en poids de chloroforme; on ajoute 0,002 partie en poids de violet cristallisé dissous dans 0,5 volumes d'alcool méthylique. On étend cette solution sur un papier dont la surface a été au préalable rendue imperméable aux solvants organiques, puis on sèche. On applique au papier ainsi recouvert, une charge électrique négative au moyen d'une décharge Corona, et on l'expose à la lumière d'une ampoule de 100 watts sous un modèle positif. On saupoudre d'un révélateur composé d'un support et d'un renforçateur, suivant la méthode connue. Ce support peut être constitué par de fines billes de verre, de la poudre de fer et d'autres matières minérales. Le renforçateur est un mélange de résine et de noir de fumée, ou de résines colorées dont la grosseur des grains est comprise entre 1 et 100  $\mu$ . Il se forme une image correspondant à celle du modèle, que l'on fixe par un léger chauffage et qui est

remarquable par ses bons contrastes. Si, en opérant comme il a été dit, on a utilisé un support transparent, par exemple une feuille d'acétate de cellulose ou un papier transparent, on peut se servir de l'image électrophotographique obtenue comme modèle pour faire des reproductions sur des couches sensibles à la lumière.

On peut préparer la 2-phényl-3-(4'-diéthylaminophényl)-quinoxaline suivant la méthode décrite dans J. Amer. Chem. Soc. 70 (1948), page 904.

*Exemple 2.* — On dissout 1 partie en poids de 2-phényl-3-(4'-diéthylaminophényl)-quinoxaline (formule 1), 1,5 partie en poids d'une résine cétonique dont le point de ramollissement se trouve vers 76-82 °C et l'indice d'acidité nul (résine synthétique « Kunstharz AP » et 0,005 partie en poids de vert brillant, dans 20 volumes d'éther monométhylrique d'éthylèneglycol. La solution est appliquée sur du papier doublé d'aluminium. Après évaporation du solvant, il reste une couche qui adhère fortement à l'aluminium. On donne une charge négative à l'aide d'une décharge Corona, puis on expose pendant 10 secondes à 30 cm d'une lampe à incandescence de 100 watts sous un modèle positif. On saupoudre ensuite, comme dans le premier exemple, avec un révélateur : on voit apparaître une image qui correspond au modèle, que l'on fixe à la vapeur de trichloréthylène.

La combinaison de la formule 1 se prépare en faisant bouillir, pendant 3 heures, 25,3 parties en poids de 4-diméthylaminobenzyle et 10,8 parties en poids de 1,2-diaminobenzène dans 200 volumes d'acide acétique glacial. La réaction terminée, on verse le mélange dans 1 litre d'eau. On sépare à la trompe le précipité formé, on le lave à l'eau et le fait recristalliser dans l'alcool à 96 %.

*Exemple 3.* — On dissout, dans 100 volumes d'éther monométhylrique d'éthylèneglycol, 5 parties en poids d'un mélange équimoléculaire de 2-phényl-3-(4'-diméthylaminophényl)-6-méthoxyquinoxaline et de 2-phényl-3-(4'-diméthylamino-phényl)-7-méthoxyquinoxaline (formule 2), et 5 parties en poids d'un copolymérisat de styrol portant un groupement carbonyle, dont le point de décomposition se place vers 200-210 °C et dont le poids spécifique est de 1,15 à 1,16 (« Lustrex » 820) et 0,01 partie en poids de Rhodamine B extra (C.I. 45.170). Avec cette solution, on recouvre une feuille d'aluminium dont la surface a été avivée par brossage mécanique, avec une profondeur moyenne de brossage de 5 à 7  $\mu$ . Après évaporation du solvant, il reste une couche fortement adhérente à la surface de la feuille, et de 4,7  $\mu$  d'épaisseur. Le matériel d'électroscopie ainsi préparé reçoit une charge négative au moyen d'une décharge Corona, puis est exposé à la lumière pendant 20-30 secondes, suivant l'échelle de reproduction, avec diaphragme 9, dans la chambre d'une caméra de reproduction conte-

nant un prisme à réflexion totale. La source lumineuse est formée par huit lampes à incandescence Nitraphot de 500 watts chacune. Comme modèle, on s'est servi d'une page de livre imprimée sur ses deux faces. On a pu, avec cette couche, développer régulièrement, avec une poudre de révélateur et sans brosses magnétiques, des surfaces de format DIN A 4.

La poudre du révélateur peut être composée par exemple d'un mélange renforçateur contenant du kieselguhr et un renforçateur formé d'un mélange de colophane et de polystyrol à bas point de fusion, auquel on a encore ajouté du noir de fumée et, éventuellement, de la Nigrosine soluble à l'alcool comme colorant organique.

Les composants du renforçateur sont fondus ensemble, puis moulus, car leurs grains doivent avoir une grosseur homogène pour former l'image, et triés par tamisage en courant d'air. Par exemple, une fraction dont les grains ont une grosseur comprise entre 5 et 10  $\mu$  conviendra comme renforçateur. Lorsqu'il s'agit de reproduire des réseaux, on emploie un renforçateur dont les grains ont, par exemple, une grosseur de 0,5 à 2  $\mu$ . Après avoir répandu ce mélange renforçateur à la surface de l'image électrophotographique latente, on la fixe par chauffage à 160-170 °C pendant 30 secondes. On peut transformer l'image électrophotographique obtenue en forme d'impression en l'humectant avec une solution contenant, en poids, 40 % de méthanol, 10 % de glycérine, 45 % de glycol et 5 % de silicate de soude. Les points de la couche qui ne sont pas recouverts de renforçateur se trouvent alors éliminés par dissolution et deviennent hydrophiles, tandis que les points en relief, qui forment l'image, prennent la couleur grasse. Il suffit donc de monter la forme d'impression sur machine offset pour être prêt à faire des tirages.

Le mélange indiqué, à base du corps de la formule 2 s'obtient en chauffant à 100 °C pendant 3 heures 12,5 parties en poids de 3,4-diaminotoluène et 25,3 parties en poids de 4-diméthylamino-benzyle dans 200 volumes d'acide phosphorique polybasique. Lorsque la réaction est terminée, on verse le mélange dans 2 litres d'eau, on sépare le précipité à la trompe, on lave jusqu'à neutralité, on sèche et fait recristalliser dans l'alcool. On obtient ainsi un mélange de deux isomères (avec les groupements méthyliques en positions 6 et 7), dont le point de fusion n'est pas net et que l'on utilise dans le mélange sans séparation.

**Exemple 4.** — On dissout, dans 30 parties en poids de toluène, 1 partie en poids de 2,3-di-(4'-méthoxyphényl)-6-aminoquinoxaline (formule 8), 1 partie en poids d'une résine d'acide maléique modifiée par une résine (« Beckacite » K 125) et 0,006 parties en poids d'Eosine S. On étend cette

solution sur un papier préalablement imperméabilisé au solvant. Après évaporation, la couche qui reste adhère solidement à la surface du papier. Pour faire une image, on poursuit comme il a été dit dans l'exemple 1, et l'on obtient, avec un modèle positif, une image positive que l'on fixe aussi comme dans l'exemple 1.

Le produit indiqué, répondant à la formule 8, se prépare par réduction catalytique, avec du nickel Raney, de la 2,3-di-(4'-méthoxyphényl)-6-nitroquinoxaline, fondant à 190-191 °C. Cette dernière s'obtient, de la même manière que la combinaison de formule 1, à partir de 4-nitro-1,2-diaminobenzène et de 4,4'-diméthoxybenzyle.

**Exemple 5.** — On opère comme dans l'exemple 1, mais après le séchage, on applique une charge positive et expose à la lumière sous un cliché négatif. On révèle et fixe comme dans l'exemple 1. On obtient une reproduction en positif à bords nets.

**Exemple 6.** — On dissout dans 40 volumes d'éther monométhylque d'éthylèneglycol, 0,6 partie en poids de 2-(4'-chlorophényl)-3-(4'-diméthylaminophényl)-quinoxaline (formule 5), 0,4 partie en poids de 2-phényl-3-(4'-diméthylaminophényl)-6,7-benzo-quinoxaline (formule 6) et 0,4 partie en poids de 2,3-di-(4'-méthoxyphényl)-6-aminoquinoxaline (formule 8). On étend la solution sur une feuille d'aluminium avivée à la brosse. Après évaporation du solvant, il reste une couche bien adhérente à la surface de la feuille. On opère ensuite comme dans le premier exemple pour obtenir dans la surface de la feuille d'aluminium une image correspondant à celle du modèle, que l'on fixe par chauffage après l'avoir révélée par saupoudrage avec un révélateur, ainsi qu'il a été dit dans l'exemple 1. La feuille d'aluminium portant cette image peut être transformée en forme d'impression en humectant la face de l'image avec de l'alcool à 80 %, en rinçant à l'eau et garnissant avec une couleur grasse et de l'acide phosphorique à 1 %. On obtient une forme d'impression qui correspond au modèle utilisé, dont on peut faire des tirages après l'avoir montée sur une machine offset.

**Exemple 7.** — Dans un mélange de 50 volumes de benzène et de 50 volumes de chloroforme, on dissout 1 partie en poids d'un mélange composé de 2-phényl-3-(4'-diméthylaminophényl)-6 et 7-chloroquinoxaline, 3 parties en poids de 2-phényl-3-(4'-diméthylaminophényl)-6 et 7-méthoxyquinoxaline (formules 3 et 9), et 5 parties en poids d'une résine phénoformolique se ramollissant vers 108-118 °C (« Alnovol » K 429) avec 0,008 % en poids de Bleu breveté AE. Avec cette solution, on enduit un papier préalablement imperméabilisé pour ce solvant. En appliquant les indications du premier exemple, ce papier donne par électrophotographie

des images directes. Les couches sont très sensibles à la lumière, de sorte que, même par procédé épiscopique, on peut obtenir des images avec des modèles imprimés sur leurs deux faces.

*Exemple 8.* — Dans 150 volumes d'éther monométhylrique d'éthylène glycol on dissout un mélange de 2 parties en poids de 2-phényl-3-(4'-diméthylaminophényl) - 6,7 - benzoquinoxaline (formule 6), 2 parties en poids de 2,5 - di - (4'-diéthylaminophényl)-1,3,4-oxadiazol et 5 parties en poids d'une résine cétonique que l'on trouve dans le commerce sous la marque déposée « Kunstharz AP » (résine cétonique AP), avec 0,003 parties en poids de Violet de Méthyle. On étend cette solution sur un papier doublé d'aluminium. Après évaporation du solvant, il reste sur la surface d'aluminium une couche fortement adhérente. On charge cette couche positivement au moyen d'une décharge Corona et on expose à la lumière sous un modèle positif. Comme révélateur, on emploiera ici un mélange coloré de noir de fumée et de résine additionné de fines billes de verre. On obtient des reproductions en positif de très bonne qualité.

*Exemple 9.* — Dans 100 parties en poids de toluène, on dissout un mélange composé de 5 parties en poids de 2,3-di-(4'-aminophényl)-quinoxaline fondant à 258-259 °C et 5 parties d'un caoutchouc chloré « Pergut S 40 », avec 0,015 parties en poids de Rose Bengale. Avec cette solution, on enduit un papier dont la surface a préalablement été imperméabilisée pour les solvants organiques, et on sèche. On opère ensuite comme dans le premier exemple pour obtenir des reproductions en positif de bonne qualité, et bien contrastées.

*Exemple 10.* — On opère comme dans l'exemple 1, mais en enduisant le support avec un mélange composé de 1 partie en poids d'un mélange équimoléculaire de 2-phényl-3-(4'-diméthylaminophényl)-6-aminoquinoxaline et de 2-phényl-3-(4'-diméthylaminophényl)-7-aminoquinoxaline et de 1 partie en poids d'une résine naturelle transformée, fusible entre 98 et 106 °C et d'indice d'acidité 140/155, vendue dans le commerce sous la marque « Hercules Poly Pale »; ce mélange a été dissous dans 40 volumes de butanone. On l'applique sur un papier dont la surface a été préalablement rendue imperméable aux solvants organiques et on sèche. Le papier ainsi recouvert est chargé positivement à l'aide d'une décharge Corona, puis exposé sous un cliché négatif à la lumière d'une lampe à incandescence de 100 watts, et développé comme il a été dit à l'exemple 1. On obtient des reproductions en positif qui sont bien contrastées.

La 2-phényl-3-(4'-diméthylaminophényl)-6 ou 7-amino-quinoxaline se prépare par réduction catalytique avec le nickel Raney à 40 °C, d'une solution alcoolique de 2-phényl-3-(4'-diméthylaminophényl)-6 ou 7-nitroquinoxaline. Le dérivé nitré s'ob-

tient lui-même, faisant bouillir du 4-nitro-1,2-di-aminobenzène avec du 4-diméthylaminobenzyle en milieu acétique glacé.

*Exemple 11.* — Dans 100 parties en volume d'éther monométhylrique d'éthylène glycol, on dissout 5 parties en poids de 2,3-di-phényl-6-diméthyl-aminoquinoxaline, 5 parties en poids d'une résine de maléinate fondant entre 105- et 115 °C et d'indice d'acide égal à 150, avec 0,01 % de rhodamine B extra (C.I. 45.170). On étend cette solution sur une feuille d'aluminium avisée par brossage mécanique sur une épaisseur moyenne de 5 à 7  $\mu$ . Après évaporation du solvant, il reste une couche de 4,7  $\mu$  d'épaisseur fortement adhérente à la surface de la feuille. Ce matériel d'électrophotographie est soumis à une décharge Corona qui lui applique une charge négative, puis disposé dans la chambre d'une caméra de reproduction renfermant un prisme à réflexion totale où on l'expose pendant 20 à 30 secondes, suivant l'échelle de reproduction. La source de lumière est ici un groupe de huit lampes Nitraphot de 500 watts chacune. Comme modèle, on a utilisé une page de livre imprimée sur ses deux faces. On développe comme il a été dit à l'exemple 1 et fixe par chauffage à 160-170 °C pendant 30 secondes.

L'image électrophotographique ainsi obtenue est transformée en forme d'impression; pour cela, on l'humecte avec une solution contenant, en poids, 40 % d'alcool méthylrique, 10 % de glycérine, 45 % de glycol et 5 % de silicate de soude. Les points non recouverts par le dépôt de renforteur se trouvent éliminés par dissolution et deviennent hydrophiles, tandis que ceux qui donneront l'impression, appelés aussi points de l'image, prennent la couleur grasse. Il suffit donc de monter cette forme sur une machine offset pour pouvoir faire des tirages, qui peuvent être en nombre très important tout en conservant leur excellente qualité d'impression.

On prépare la 2,3-di-phényl-6-diméthylamino-quinoxaline, fondant à 188-190 °C, à partir de la combinaison représentée par la formule 7, que l'on traite par du sulfate de diméthyle.

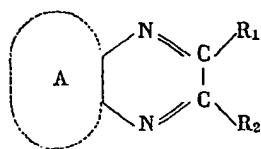
On recouvre 29 g du corps de formule 7 avec 100 g de sulfate de diméthyle et on chauffe à 60 °C pendant 2 heures. On ajoute ensuite de l'alcool et une solution de potasse caustique jusqu'à réaction fortement basique, et on fait bouillir pendant 4 heures dans un appareil muni d'un réfrigérant à reflux. Après refroidissement, on verse dans l'eau, sépare à la trompe le précipité formé, sèche et purifie par recristallisation dans l'alcool.

#### RÉSUMÉ

L'invention vise :

Un matériel d'électrophotographie, composé d'un

support et d'une couche isosusceptible de devenir conductrice par photoconductricité, caractérisée par la présence d'au moins une combinaison répondant à la formule générale



dans laquelle :

A est un résidu de carbure d'hydrogène de la série aromatique qui peut être substitué soit par un ou plusieurs groupements aminés non substitués et/ou substitués par des résidus aliphatiques

et/ou aromatiques, soit d'autres résidus inactifs,

R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> sont des résidus, semblables ou différents, qui peuvent être aryliques, alkylaryliques, alcoxyaryliques, aryliques halogénés, aminoarylés, et aminoarylés substitués par des résidus des séries grasse ou aromatique, et dans laquelle l'un au moins des groupements aryliques de la formule générale indiquée doit être substitué par un groupement aminé lui-même substitué ou non.

Société dite :

KALLE AKTIENGESSELLSCHAFT

Par procuration :

ARMENGAUD aîné

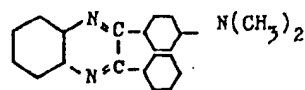
N° 1.384.713

Société dite :

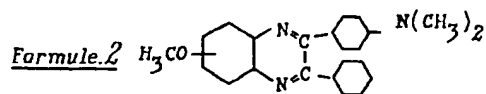
Pl. unique

Kalle Aktiengesellschaft

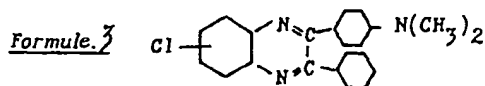
Formule.1



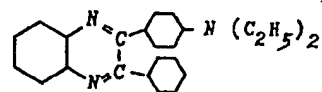
Formule.2



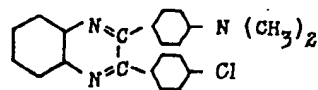
Formule.3



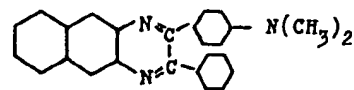
Formule.4



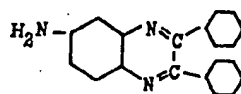
Formule.5



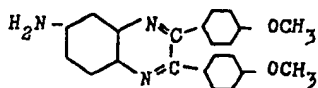
Formule.6



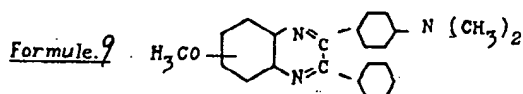
Formule.7



Formule.8



Formule.9



BEST AVAILABLE COPY